

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

**ТВЕРДОХЛІБ МАРІЯ МИКОЛАЇВНА**



УДК 628.161.2:546.72:546.71

**ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД СПОЛУК ЗАЛІЗА  
ТА МАРГАНЦЮ**

**21.06.01 – екологічна безпека**

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2019

## Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України

<b>Науковий керівник:</b>	доктор технічних наук, професор <b>Гомеля Микола Дмитрович,</b> Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», завідувач кафедри екології та технології рослинних полімерів
<b>Офіційні опоненти:</b>	доктор технічних наук, професор <b>Кочетов Геннадій Михайлович,</b> Київський національний університет будівництва і архітектури, професор кафедри хімії  кандидат технічних наук, доцент <b>Петрук Роман Васильович,</b> Вінницький національний технічний університет, доцент кафебри екології та екологічної безпеки

Захист відбудеться "10" грудня 2019 р. о 14 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.05 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 19, ауд. 201/1.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці ім. Г. І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий "8 " листопада 2019 року.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



О. І. Іваненко

## ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Однією з найважливіших задач сучасності є охорона навколишнього природного середовища. Раціональне використання водних ресурсів, очищення природних і стічних вод набувають особливо актуального значення з врахуванням погіршення якості природних вод, обмеженням ресурсів джерел питної води.

В останні роки склалася така ситуація, що більша частина населення навіть через системи централізованого водопостачання із поверхневих водойм, а також із артезіанських свердловин, споживає питну воду, яка не відповідає нормативним документам по її якості. Завищеними є показники присутності іонів жорсткості, заліза, марганцю, амонію та ряду важких металів. Проблему вилучення цих компонентів необхідно вирішувати комплексно, знижуючи вміст декількох елементів одночасно.

Залізо та марганець відносяться до елементів, що мають безпосередній вплив на якість води. Так як вони є компонентами багатьох природних мінералів та порід, їх вимивання не можливо усунути. Внаслідок чого дані метали часто присутні в природних водах. Близько 70 % підземних вод містять сполуки заліза та марганцю у концентраціях, що у багато разів перевищують норми ГДК, тому для питних цілей без попереднього очищення застосування таких вод є неможливим.

Існуючі методи вилучення сполук заліза та марганцю на практиці часто не забезпечують заявлених показників якості очищеної води, або ж відомі розроблені технології мають високу вартість і не завжди дозволяють отримати воду високої якості. Таким чином актуальність проблеми очищення поверхневих і підземних вод від сполук заліза та марганцю залишається досить гострою. Тому наразі важливим є удосконалення та розробка нових ефективних методів, що дозволять спростити існуючі технології обробки води, скоротити трудомісткі процеси приготування і дозування реагентів, внаслідок чого зменшити витрати на експлуатацію очисних споруд, збільшити їх продуктивність, підвищити якість і зменшити собівартість очищеної води.

**Зв'язок роботи з науковими роботами, планами, темами.** Робота виконувалась на кафедрі екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за пріоритетним напрямком «Збереження навколишнього середовища та сталий розвиток» на замовлення Міністерства освіти і науки України в межах держбюджетних науково-дослідних робіт «Створення маловідходної технології кондиціонування мінералізованих та шахтних вод» (номер держреєстрації 0110U002240), «Розробка нових реагентів, матеріалів та технологій водоочищення для замкнутих водоциркуляційних систем» (номер держреєстрації 0114U000546) «Захист поверхневих водойм від забруднення біогенними елементами та іонами важких металів» (номер держреєстрації 0116U003766).

**Мета і задачі досліджень.** Метою роботи було створення ефективних технологій знезалізнення та демангангації води за рахунок створення нових та інтенсифікації відомих процесів вилучення сполук заліза та марганцю з природних вод.

Для досягнення поставленої мети і успішного вирішення задачі очищення води від сполук заліза та марганцю були поставлені наступні завдання:

- вивчення кінетики процесів окислення іонів заліза та марганцю у водному середовищі за рахунок кисню повітря, встановлення впливу рН та умов аерації на окислення даних металів, визначення порядку реакцій та констант швидкості окислення іонів заліза та марганцю у воді;
- визначення впливу продуктів гідролізу сполук заліза на швидкість його окислення у воді;
- оцінка ефективності застосування сильно- і слабокислотних катіонітів для очищення води від іонів заліза та визначення впливу іонів жорсткості на їх спільне вилучення;
- оцінка окислювальної здатності фільтруючого завантаження на основі аніоніту, обробленого гіпохлоритом натрію або перманганатом калію при знезалізненні води;
- дослідження ефективності використання фільтрувального завантаження у вигляді суміші іонообмінних матеріалів для очищення води від іонів заліза в залежності від об'єму та співвідношення завантаження;
- дослідження процесу окислення іонів марганцю у артезіанській воді при дії гіпохлориту натрію в залежності від його дози та часу контакту;
- оцінка ефективності застосування магнетиту та модифікованої магнетитом іонообмінної смоли в якості сорбенту-каталізатора для очищення природних вод від сполук заліза та марганцю;
- визначення робочих параметрів піотної установки для знезалізнення та демангангації води.

*Об'єкт дослідження* – екологічно безпечні процеси очищення води від сполук заліза та марганцю.

*Предмет дослідження* – оцінка ефективності сорбційних матеріалів і каталізаторів, модифікованих магнетитом та оксидами марганцю, в процесах вилучення іонів заліза та марганцю з води.

**Методи дослідження.** В процесі експериментальних досліджень були використані іонообмінні, сорбційні та каталітичні методи очищення води від іонів заліза та марганцю. З метою контролю основних показників якості води застосовували методи хімічного та фотометричного аналізу рідинного середовища. Для проведення математичного моделювання та статистичної обробки експериментальних результатів з метою оцінки їх достовірності було використано математичні методи обробки даних.

**Наукова новизна одержаних результатів.** При проведенні комплексних досліджень при вирішенні наукової задачі очищення природних вод від сполук заліза та марганцю для забезпечення раціонального використання водних ресурсів *було вперше:*

- виконано комплексні дослідження кінетики процесів окислення іонів

заліза та марганцю у водних розчинах в залежності від їх початкових концентрацій, умов аерації, реакції середовища, розкрито механізми процесів, визначені константи швидкості процесів окислення іонів двовалентного заліза та марганцю, встановлено залежності ступеню очищення води від швидкості процесу окислення металів при відстоюванні та фільтруванні води;

- визначено залежності ефективності іонообмінного вилучення іонів заліза та марганцю при використанні різних типів катіонітів в різних формах, їх сумішей та сумішей катіонітів з аніонами, визначено залежності ефективності очищення води, стабільності рН середовища, від складу суміші іонів при різних характеристиках водних розчинів за різних концентрацій іонів жорсткості;

- встановлено закономірності процесів знезалізнення води при використанні окислювальних фільтрувальних завантажень на основі модифікованих аніонітів сполуками хлору та марганцю без попереднього аерування води з урахуванням впливу рН середовища, його коригування, складу води та способу модифікування аніонітів;

- досліджено процеси окислювально-сорбційного очищення води від іонів заліза та марганцю при використанні магнетиту в статичних умовах із врахуванням умов аерації розчинів, а також при використанні катіонітів, модифікованих сполуками марганцю та магнетитом, в статичних і динамічних умовах з урахуванням форми катіоніту та вмісту іонів жорсткості у водному розчині, показано, що сорбенти-каталізатори на основі магнетиту або модифікованих магнетитом катіонітів значно переважають відомі каталізатори на основі сполук марганцю в процесах очищення води від іонів заліза та марганцю;

*удосконалено* методи очищення води від іонів марганцю при їх окисленні гіпохлоритом натрію та встановлено, що ефективність очищення води зростає як при збільшенні витрати окиснюючого агенту, так і при підвищенні концентрації іонів марганцю у воді;

*подальшого розвитку* набули іонообмінні процеси вилучення заліза та марганцю із води в анаеробних умовах.

**Практичне значення одержаних результатів.** В роботі визначено умови ефективного проходження процесу окислення сполук заліза та марганцю у водному середовищі. На основі отриманих результатів дослідження встановлено залежність ступеню очищення води від вихідних концентрацій іонів заліза і марганцю та часу контакту розчину з повітрям. Розраховано константи швидкості проходження реакції окислення цих сполук у воді.

Запропоновано використання суміші іонообмінних матеріалів для комплексної очистки води від іонів заліза та жорсткості.

Створено окислювальні фільтрувальні завантаження на основі аніонітів, модифікованих окислювальними сполуками хлору і марганцю, визначено закономірності процесів знезалізнення води при їх використанні.

Розроблено спосіб отримання каталітичного фільтрувального завантаження на основі іонообмінної смоли, модифікованої магнетитом. Визначено параметри роботи пілотної установки по знезалізненню та деманганації води, що включає каталітичне фільтрувальне завантаження.

Виходячи з отриманих результатів дослідження запропоновано технологію очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю. Очікуваний економічний ефект від впровадження розробленої технології знезалізнення та деманганзації води продуктивністю 5000 м<sup>3</sup>/добу складе 0,80 грн/м<sup>3</sup> очищеної води.

Методику доочищення водопровідної води від іонів заліза та марганцю за допомогою фільтру з каталітичним завантаженням на основі іонообмінної смоли та магнетиту було апробовано на ПАТ «Київський завод РІАП». На підприємстві ТОВ «Аква Форсайт» впроваджена установка по доочищенню артезіанської води від заліза та одночасного її пом'якшення.

**Особистий внесок здобувача** полягає в плануванні та проведенні експериментальних досліджень, розробці апаратного оформлення пілотних стендів, обробці та аналізі отриманих результатів, формулюванні основних положень та висновків.

Внесок дисертанта включає пошук та аналіз літературних даних, представлення доповідей на наукових конференціях, підготовка та оформлення друкованих праць, приведених в списку публікацій автореферату [1-28]. Планування методів вирішення поставлених завдань та їх обговорення проводились під керівництвом доктора технічних наук, професора, завідувача кафедри екології та технології рослинних полімерів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Гомелі Миколи Дмитровича. Внесок автора у роботах, опублікованих у співавторстві, наведено в списку публікацій за темою дисертації.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень були представлені на: XVIII Міжнародній науково-практичній конференції «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, 2015); X Міжнародній науково-технічній конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні» (м. Миколаїв, 2015); III, IV Міжнародних науково-практичних конференціях «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2015, 2016); VII Всеукраїнській науково-практичній конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Вода в харчовій промисловості» (м. Одеса, 2016); X, XI, XII Всеукраїнських науково-практичних конференціях молодих учених і студентів «Екологічна безпека держави» (м. Київ, 2016, 2017, 2018); Всеукраїнській науково-практичній конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку» (м. Ірпінь, 2016); IV, V Міжнародних наукових конференціях молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування» (м. Харків, 2016, 2017); III Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Економіка природокористування: стан, проблеми, перспективи» (м. Ірпінь, 2017); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми біології, екології та хімії» (м. Запоріжжя, 2017); II Всеукраїнській конференції молодих науковців «Сучасні проблеми природничих наук» (м. Ніжин, 2017); I Всеукраїнській науково-практичній інтернет-конференції «Наука III тисячоліття: пошуки, проблеми, перспективи розвитку» (м. Бердянськ, 2017); 4-му міжнародному молодіжному конгресі

«Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування» (м. Львів, 2017); VIII Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2017); II Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю «Актуальні проблеми сучасної хімії» (м. Миколаїв, 2018); Міжнародній науковій конференції молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля» (м. Одеса, 2018).

**Публікації.** Основні положення дисертації опубліковано в 28 друкованих працях, у тому числі 6 статей у наукових фахових виданнях, з них 4 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, серед яких 1 стаття індексується у Scopus, 19 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій та 3 статті у інших наукових виданнях України

**Структура дисертаційної роботи.** Дисертація включає вступ, 5 розділів, висновки, список використаних джерел, додатки. Загальний обсяг складає 235 сторінок. Обсяг основного тексту становить 166 сторінки, з яких площа 30 сторінок повністю зайнята таблицями та рисунками. Усього в дисертації 14 таблиць, 75 рисунків, об'єм бібліографії 253 джерела, 4 додатки.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** висвітлено актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету та основні задачі роботи, описано об'єкт і предмет дослідження, показана наукова новизна та практична цінність одержаних результатів. Показано особистий внесок здобувача та приведено дані по апробації роботи.

**У першому розділі** розглянуто науково-технічну літературу зарубіжних та вітчизняних наукових видань за темою дисертації. На підставі аналізу літературних джерел визначено сучасний стан та ефективність існуючих різноманітних технологій знезалізнення та деманганації води. Також було розглянуто й проаналізовано умови застосування цих технологій та виділено основні напрямки досліджень.

З огляду літературних даних можна зробити висновок, що в даний час найбільший інтерес для очищення природних вод від сполук заліза та марганцю викликають каталітичні, біологічні та іонообмінні методи очищення води. Серед вітчизняних вчених, які займаються даними питаннями, можна виділити праці Хоружого, Кравченко, Ніколадзе, Золотової, Тарасевича, Журби, Орлова, Мамченко, Чорнової та інших вчених. Останнім часом більшість досліджень по знезалізненню та деманганації води спрямовано на створення нових модифікованих сорбентів-каталізаторів на основі природних видів сировини або синтетичних матеріалів, при цьому розробляються способи їх отримання і модифікації. Цей напрямок є пріоритетним з точки зору їх ефективності, а також економічності та екологічності.

**У другому розділі** дисертаційної роботи представлені фізико-хімічні характеристики матеріалів та завантажень, наведені кількісні характеристики водних середовищ, що були використані в процесі дослідження. Також описана

методологія проведення експерименту та вказані методи визначення основних кількісних та якісних параметрів дослідження. Приведено перелік обладнання, що використовувалось під час проведення експерименту.

У третьому розділі представлені результати досліджень по інтенсифікації методів вилучення сполук заліза з води.

На першому етапі роботи були проведені дослідження процесів окислення сполук заліза у водному середовищі. Було встановлено, що ступінь окислення заліза в артезіанській воді при його концентраціях від 1 до 30 мг/дм<sup>3</sup> залежить від часу контакту води з повітрям та реакції середовища. При початкових концентраціях заліза (II) більше 15 мг/дм<sup>3</sup> протягом першої години ступінь окислення заліза сягав 14 %, а через 6 годин відстоювання – більше 70 %, далі процес окислення протікає повільно, і лише через добу залишкові концентрації заліза були на рівні 0,5-5мг/дм<sup>3</sup>. При початкових концентраціях заліза (II) менше 10 мг/дм<sup>3</sup> процес самовільного окислення протікав дещо інакше. Після першої години відстоювання ступінь окислення заліза сягав більше 60 %, через 6 години залишкові концентрації заліза були на рівні 0,8-0,3 мг/дм<sup>3</sup>, а через добу – 0,15 мг/дм<sup>3</sup> (рис.1).

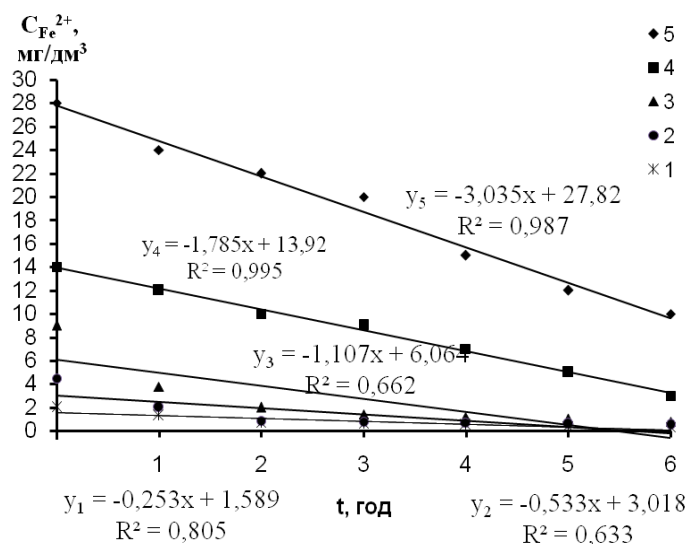


Рисунок 1 – Зміна концентрації іонів заліза у артезіанській воді в залежності від часу відстоювання при початкових концентраціях заліза, мг/дм<sup>3</sup>: 2,0 (1); 4,5 (2); 9,0 (3); 14,0 (4); 28,0 (5);

При цьому спостерігалось пониження рН середовища, що уповільнювало процес окислення заліза. Очевидно це обумовлено з одного боку постійним зниженням концентрації іонів ОН<sup>-</sup> за рахунок гідролізу іонів Fe<sup>3+</sup>, а з іншого боку виділенням та частковим розчиненням вуглекислоти у воді.

Для визначення кінетичної моделі окислення заліза в артезіанській воді в залежності від його концентрації були побудовані інтегральні кінетичні криві 1-, 2- та 3-го порядку (рис.2). Кінетичні криві нульового порядку є власне кривими, представленими на рис.1.

Оцінюючи отримані криві на основі ліній регресії, що максимально наближені до прямої, за їхніми величинами достовірності апроксимації (R<sup>2</sup>) можемо говорити про те, що реакція окислення заліза в артезіанській воді найкраще описується інтегральними кривими другого порядку.



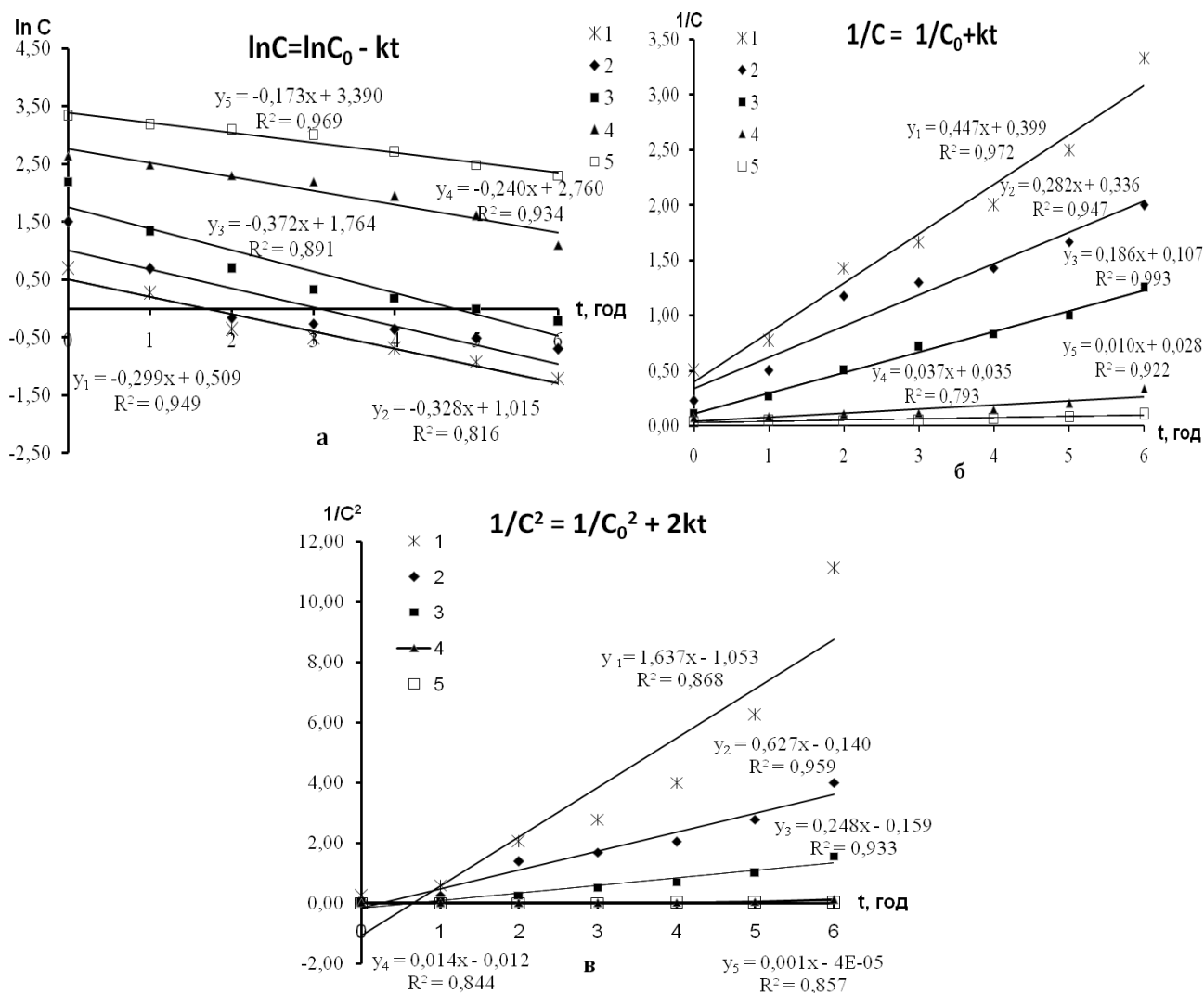


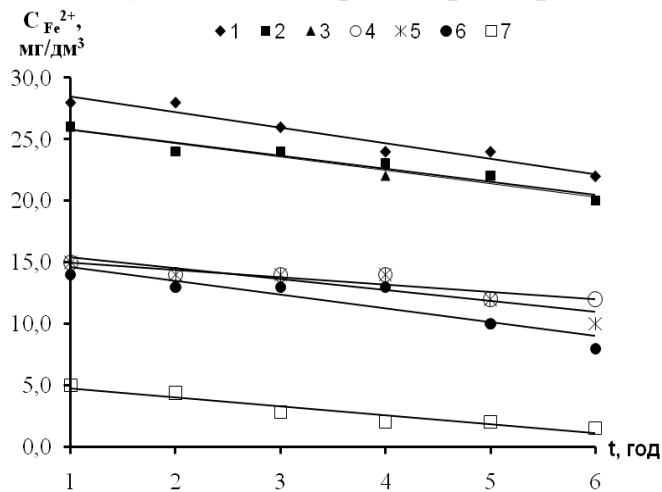
Рисунок 2 – Інтегральні кінетичні криві окислення заліза в артезіанській воді, що описуються рівняннями першого (а), другого (б) та третього (в) порядку при початкових концентраціях заліза, мг/дм<sup>3</sup>: 2,0 (1); 4,5 (2); 9,0 (3); 14,0 (4); 28,0 (5);

Очевидно, що на процес окислення в даному випадку впливає як процес переходу гідрокарбонатів в вуглекислоту, так і дифузія кисню у воді. Хоча отримати чіткі однозначні результати по визначенню порядку реакції не вдалося, тому що процес самовільного окислення заліза у воді проходить стадійно і ряд реакцій можуть протікати як послідовно, так і паралельно.

Для вивчення впливу рН середовища на швидкість окислення заліза розчини заліза (II) готували на артезіанській воді з концентрацією 30 мг/дм<sup>3</sup>, після чого доводили рН середовища від 7,2 до 9,0 (рис. 3).

При рН < 7,5 окислення заліза відбувалося дуже повільно. За перші 6 годин ступінь вилучення заліза не перевищував 27 %, а за добу сягав лише 57-70 % при залишкових концентраціях заліза 9-13 мг/дм<sup>3</sup>. При рН = 7,4 за перші 6 годин ступінь вилучення заліза сягав 53 %, а за добу – 90 %. При рН = 7,5 за добу концентрація заліза знизилась до 1,2 мг/дм<sup>3</sup> (ступінь вилучення 96 %), а при рН 8 та 9 концентрація заліза знизилась відповідно до 0,4 та 0,1 мг/дм<sup>3</sup> (ступінь вилучення 98,7 та 99,7%). Тому, можна сказати, що швидкість окислення заліза

залежить як від його концентрації у воді, так і від жорсткості та лужності води, які забезпечують певний рівень рН середовища.



$$y_1 = -1,257x + 29,73; R^2 = 0,942; (1 \leq x \leq 6) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = -1,057x + 26,86; R^2 = 0,938; (1 \leq x \leq 6) - \text{крива 2};$$

$$y_3 = -1,085x + 26,8; R^2 = 0,937; (1 \leq x \leq 6) - \text{крива 3};$$

$$y_4 = -0,6x + 15,6; R^2 = 0,840; (1 \leq x \leq 6) - \text{крива 4};$$

$$y_5 = -0,885x + 16,26; R^2 = 0,815; (1 \leq x \leq 6) - \text{крива 5};$$

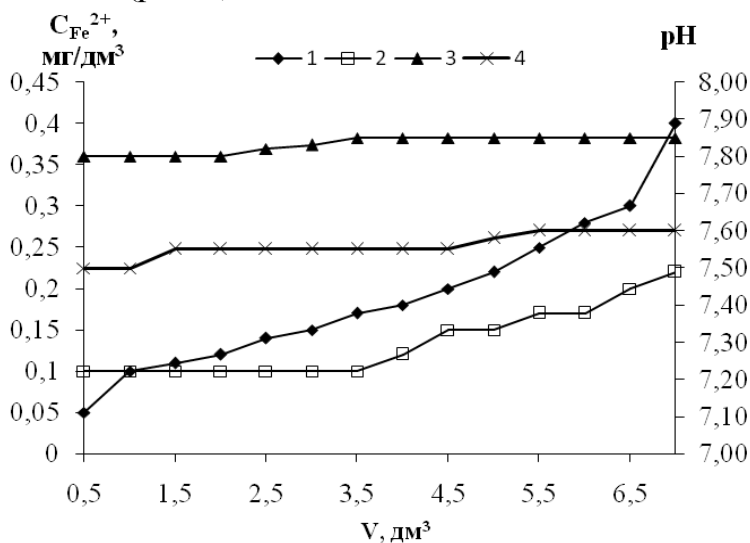
$$y_6 = -1,114x + 15,73; R^2 = 0,809; (1 \leq x \leq 6) - \text{крива 6};$$

$$y_7 = -0,728x + 5,5; R^2 = 0,907; (1 \leq x \leq 6) - \text{крива 7}.$$

Рисунок 3 – Зміна концентрації заліза ( $C_{Fe^{2+}} = 30 \text{ мг/дм}^3$ ) у артезіанській воді від часу відстоювання при доведенні рН після розчинення сульфату заліза (II) до: 7,2 (1); 7,3 (2); 7,4 (3); 7,5 (4); 8,0 (5); 8,5 (6); 9,0 (7);

Проблема часткового чи повного окислення іонів заліза в процесі водопідготовки не настільки проста як здається. До того ж введення стадії аерації, відстоювання та фільтрування суттєво ускладнює технологію. З цієї причини було вивчено процеси окислення іонів заліза (II) на аніоніті АВ-17-8 в  $SiO_2^-$  та  $MnO_4^-$ -формах. Насамперед, при фільтруванні води через такий іоніт відбувається її повне знезараження та досить ефективне окислення заліза.

Ефективним було використання аніоніту в  $MnO_4^-$ -формі. В даному випадку відбувалось знезалізнєння води з початковою концентрацією іонів заліза  $15 \text{ мг/дм}^3$  без зміни її основних характеристик – жорсткості, лужності, рН середовища (рис.4).



$$y_1 = 0,042x + 0,03; R^2 = 0,928; (0,5 \leq x \leq 7) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = 0,018x + 0,065; R^2 = 0,837; (0,5 \leq x \leq 7) - \text{крива 2}.$$

Рисунок 4 – Залежність концентрації іонів заліза (1;2) та рН середовища (3;4) від об'єму пропущеного розчину сульфату заліза в водопровідній воді ( $C_{Fe^{2+}} = 15 \text{ мг/дм}^3$ ) при використанні аніоніту АВ-17-8  $MnO_4^-$ -формі до механічної промивки (1;3) та після промивки (2;4)

Недоліком було зниження швидкості фільтрування за рахунок забруднення завантаження гідроксидом заліза (III). Після механічної промивки фільтр забезпечував ефективне знезалізнення води. Через 20 см<sup>3</sup> аніоніту за один фільтроцикл було пропущено 7 дм<sup>3</sup> води. Як правило, вміст заліза в артезіанській воді на порядок нижчий ніж, в даному модельному розчині, тому фільтроцикл може бути значно більшим.

При використанні аніоніту в хлоратній формі відбувалось зниження рН середовища до 4-5, що забезпечувало високу розчинність іонів як Fe<sup>2+</sup> так і Fe<sup>3+</sup> у воді. Пояснити це можна розкладом ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> аніонів на аніоніті з утворенням Cl<sub>2</sub> або ClO<sub>2</sub> та подальшу творенням кислот (HCl, HClO, HClO<sub>2</sub>, HClO<sub>3</sub>) при взаємодії їх з водою. Підтвердженням цього є високі концентрації по окислювальним сполукам хлору. Вміст активного хлору досягав 1,5-2,0 мг-екв/дм<sup>3</sup>. В зв'язку з цим для підтримання нейтрального середовища використовували катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі в суміші з аніонітом АВ-17-8 в ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> формі при співвідношенні об'ємів 3:1, що забезпечило стабільні значення рН обробленої води на рівні 7,0-8,1 та практично повне вилучення іонів заліза при відсутності надлишку активного хлору у воді (табл.1). Разом з тим на ряду із знезалізненням води відбувається її пом'якшення при зниженні жорсткості до 0,12-0,15 мг-екв/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 1 – Ефективність окислення Fe(II) при використанні аніоніту АВ-17-8 в ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>-формі (I) та суміші катіоніту КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі та аніоніту АВ-17-8 в ClO<sub>2</sub><sup>-</sup> формі (II)

Об'єм розчину, дм <sup>3</sup>	C Fe <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>		C Cl <sub>2</sub> , мг-екв/дм <sup>3</sup>		рН		Ж, мг-екв/дм <sup>3</sup>	
	I	II	I	II	I	II	I	II
0,00	15,00	15,00	0,00	0,00	8,10	8,10	4,40	4,40
0,50	13,00	0,15	2,00	0,05	5,00	7,00	4,40	0,10
1,00	12,00	0,15	1,80	0,00	4,50	7,20	4,40	0,10
1,50	10,00	0,15	1,50	0,00	4,20	7,35	4,40	0,12
2,00	10,00	0,15	1,50	0,00	4,10	7,40	4,40	0,12
2,50	10,00	0,15	1,50	0,00	4,00	7,45	4,40	0,12
3,00	10,00	0,15	1,50	0,00	4,00	7,45	4,40	0,12
3,50	10,00	0,15	1,50	0,00	4,00	7,50	4,40	0,12
4,00	12,00	0,20	1,70	0,00	4,00	7,50	4,40	0,12
4,50	13,00	0,20	2,00	0,00	4,00	7,55	4,40	0,15
5,00	15,00	0,20	2,00	0,00	4,00	7,50	4,40	0,15
5,50	15,00	0,20	2,00	0,00	4,00	7,60	4,40	0,15

Для очищення води від сполук заліза було створено магнітний сорбент-катализатор на основі магнетиту. Для отримання магнетиту у вигляді суспензії застосували метод осадження магнітних часток з суміші розчинів солей сульфату заліза (II) та хлориду заліза (III) в лужному середовищі.

Першочерговою задачею було встановлення дози магнетиту, необхідної для очищення води від сполук заліза для досягнення заданої якості (не більше 0,3 мг/дм<sup>3</sup> загального заліза) та часу контакту розчину з магнетитом. За низьких

концентрацій заліза зниження його вмісту до рівня ГДК в статичних умовах досягається за 4 години при дозі магнетиту  $100 \text{ мг/дм}^3$  та за 1 годину при дозі  $200 \text{ мг/дм}^3$ . За високих концентрацій ефективно знезалізнення відбувається при дозі магнетиту  $500\text{-}1000 \text{ мг/дм}^3$ .

Для насичення води киснем та уникнення ущільнення шару осаду дослідження проводилися при постійному перемішуванні всього об'єму розчину на магнітній мішалці. Таким чином було досягнуто ефекту аерування води та збільшення площі контакту наночастинок магнетиту з іонами заліза, що забезпечило високу ефективність очищення води від іонів заліза (табл.2).

Таблиця 2 – Вплив вихідної концентрації іонів заліза та дози магнетиту на ступінь очищення води та ємність сорбенту при перемішуванні розчину

C <sub>Fe2+</sub> поч, мг/дм <sup>3</sup>	Доза магнетиту, мг/дм <sup>3</sup>	C <sub>Fe2+</sub> рівн, мг/дм <sup>3</sup>			Сорбційна ємність, мг/г			Ступінь очищення, %		
		Час контакту, год								
		1	4	24	1	4	24	1	4	24
24,0	100	8,8	0,2	0,1	152,0	238,5	239,5	63,3	99,4	99,8
12,0		0,4	0,2	0,1	116,0	118,5	119,0	96,7	98,8	99,2
5,6		0,2	0,0	0,0	54,5	56,0	56,0	97,3	100,0	100,0
2,5		0,2	0,0	0,0	23,5	25,0	25,0	94,0	100,0	100,0
24,0	200	8,0	0,2	0,1	80,0	119,3	119,5	66,7	99,4	99,6
12,0		0,4	0,0	0,0	58,3	60,0	60,0	97,1	100,0	100,0
5,0		0,1	0,0	0,0	24,8	25,0	25,0	99,0	100,0	100,0
2,3		0,1	0,0	0,0	11,3	11,5	11,5	97,8	100,0	100,0
28,0	500	4,0	0,1	0,0	48,0	55,9	56,0	85,7	99,8	100,0
12,0		0,1	0,0	0,0	23,8	24,0	24,0	99,2	100,0	100,0
5,0		0,0	0,0	0,0	10,0	10,0	10,0	100,0	100,0	100,0
2,0		0,0	0,0	0,0	4,0	4,0	4,0	100,0	100,0	100,0
26,0	1000	1,5	0,0	0,0	24,5	26,0	26,0	94,2	100,0	100,0
15,0		0,1	0,0	0,0	15,0	15,0	15,0	99,7	100,0	100,0
5,0		0,0	0,0	0,0	5,0	5,0	5,0	100,0	100,0	100,0
2,0		0,0	0,0	0,0	2,0	2,0	2,0	100,0	100,0	100,0

Не дивлячись на високу сорбційну здатність та ефективність вилучення іонів заліза, застосування частинок магнетиту у вигляді суспензії має свої недоліки. Так як він є дрібнодисперсним сорбентом, відбувається постійне винесення частинок магнетиту з розчину та надто повільне його осадження. Одним із рішень цієї проблеми може бути введення часток магнетиту в матрицю полімерного матеріалу. В зв'язку з цим було модифіковано катіоніт КУ-2-8 сполуками двовалентного та тривалентного заліза у співвідношенні 1:2.

При фільтруванні розчину заліза (II) через модифікований катіоніт відбувається сорбція іонів заліза на магнетиті та їх взаємодія із сорбованими на магнетиті іонами кисню і окисленням до іонів заліза (III) з утворенням осаду. Враховуючи, що в основі фільтрувального завантаження лежить катіоніт в

Na<sup>+</sup>-формі, показники рН спочатку фільтроциклу були в межах 9,5-8,5 не залежно від швидкості фільтрування (рис.5).

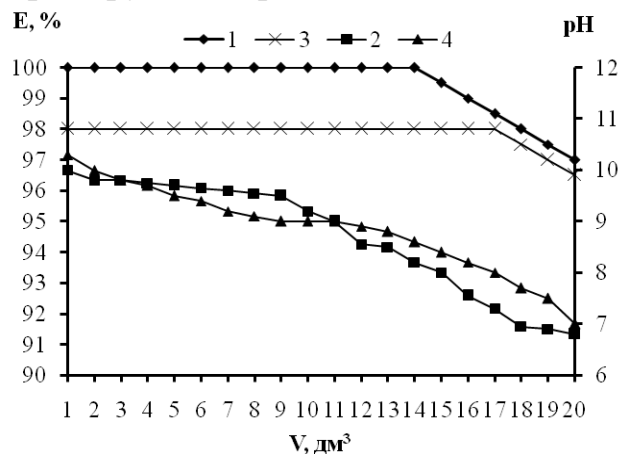


Рисунок 5 – Зміна ефективності знезалізнення води (1;3) та рН (2;4) середовища від об'єму пропущеного розчину до (1;2) та після регенерації (3;4)

Обумовлено це тим, що наряду з видаленням сполук заліза із води на іоніті відбувалася сорбція іонів жорсткості внаслідок чого жорсткість води змінювалася з 4,5-5,2 до 0,2-0,5 мг-екв/дм³. При цьому найбільша ефективність знезалізнення спостерігалася до моменту зниження рН до 7,5-7,0.

Для оцінки окислювальної здатності катіоніту КУ-2-8, модифікованого магнетитом та усунення впливу іонів жорсткості, були проведені дослідження по знезалізненню води на даному катіоніті в Ca<sup>2+</sup>-формі (рис. 6). Початкова концентрація заліза становила 10 мг/дм³, концентрація іонів кальцію 4,8-4,9мг-екв/дм³ та рН розчину 6,4-6,5.

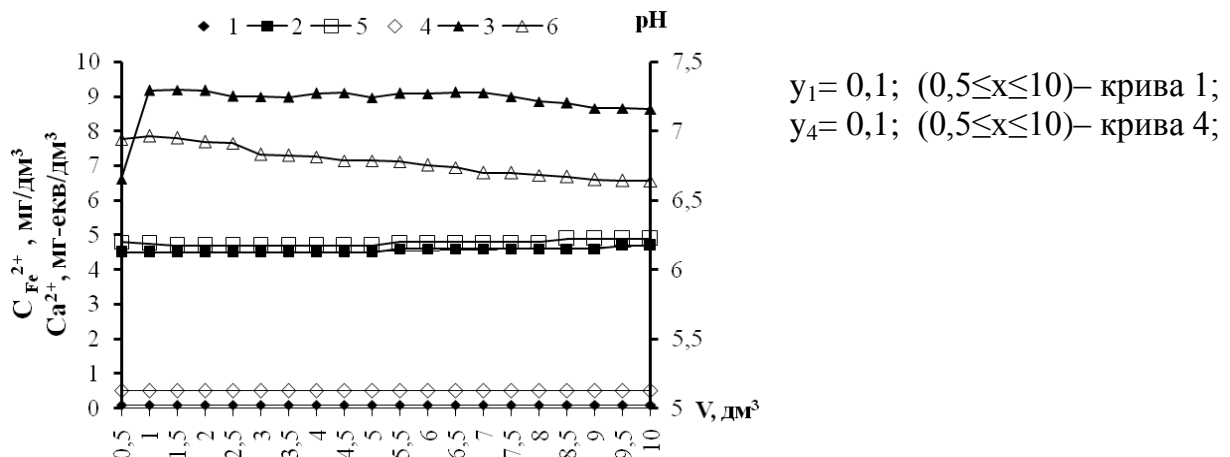


Рисунок 6 – Залежність залишкової концентрації загального заліза (1;4), іонів кальцію (2;5) та рН (3;6) від об'єму пропущеного розчину при швидкості фільтрування: 2,0 (1;2;5) та 5,0 (3;4;6) м/год

При швидкості фільтрування 2,0 м/год залишкові концентрації по іонам заліза не перевищують 0,1 мг/дм³, проте зі збільшенням швидкості до 5,0 м/год вони зростають до 0,5-0,7 мг/дм³. При цьому відсутня сорбція іонів кальцію, концентрація якого була постійною та не змінювалася. Так як було повністю виключено вплив лужного середовища, що утворюється в процесі

зnezалізнення води, можемо судити про ефективність очищення води від іонів заліза лише за рахунок швидкості фільтрування та самого фільтрувального матеріалу.

У четвертому розділі приведені результати вилучення сполук марганцю з води. При дослідженні процесу окислення іонів марганцю у водному середовищі було встановлено, що значний вплив на проходження процесу має рН середовища та аерування розчину. Як показали дослідження, протягом 6-ти годин відстоювання розчинів марганцю з концентраціями від 1 до 20 мг/дм<sup>3</sup> при вільному контакті з повітрям, окислення іонів марганцю було незначним і становило лише 10-20 %. При підвищенні рН розчину до 8,5-9,5 та барботуванні повітря, було встановлено, що за концентрації марганцю 2 мг/дм<sup>3</sup> ступінь вилучення сягав 67,5 % за рН=9,5, а за концентрацій марганцю 15 і 30 мг/дм<sup>3</sup> був відповідно 24,0 і 26,7 %. Мінімальна залишкова концентрація марганцю у розчині була 0,65 мг/дм<sup>3</sup> за рН=9,5.

Для оцінки впливу аерації та рН на процес окислення іонів марганцю у водному середовищі було розраховано константи швидкості 0-го, 1-го, 2-го та 3-го порядків, що представлені в таблиці 3.

Таблиця 3 – Розраховані константи швидкості процесу окислення марганцю в водопровідній воді за рівняннями для реакцій 0-, 1- та 2-го порядків при різних рН середовища та аерації розчину

$C_{Mn^{2+}}$ мг/дм <sup>3</sup>	К	рН=8,5	рН=9,0	рН=9,5
1	$K_0, \text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{год}^{-1}$	0,0083	0,0250	0,0583
	$K_1, \text{год}^{-1}$	0,0085	0,0271	0,0718
	$K_2, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$	0,0088	0,0294	0,0897
	$K_3, \text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{год}^{-1}$	0,0090	0,0320	0,1139
15	$K_0, \text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{год}^{-1}$	0,5000	0,4167	0,6000
	$K_1, \text{год}^{-1}$	0,0372	0,0283	0,0457
	$K_2, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$	0,0028	0,0019	0,0035
	$K_3, \text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{год}^{-1}$	$0,0208 \cdot 10^{-2}$	$0,0132 \cdot 10^{-2}$	0,0003
30	$K_0, \text{мг} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{год}^{-1}$	0,3333	0,5000	1,3333
	$K_1, \text{год}^{-1}$	0,0115	0,0176	0,0517
	$K_2, \text{дм}^3 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$	$0,0397 \cdot 10^{-2}$	0,0006	0,0020
	$K_3, \text{мг}^{-2} \cdot \text{дм}^6 \cdot \text{год}^{-1}$	$0,0014 \cdot 10^{-2}$	$0,0022 \cdot 10^{-2}$	$0,0080 \cdot 10^{-2}$

Виходячи з розрахованих констант швидкостей видно, що при рН=9,5 чисельне значення констант на декілька порядків вище ніж при рН=8,5 та 9,0.

Попередньо були випробувані каталізатори на основі магнетиту, що були ефективними при окисленні іонів заліза (II). Було визначено вплив магнетиту на окислення іонів марганцю (II). Вихідні концентрації по іонам марганцю становили 1-30 мг/дм<sup>3</sup> при дозах магнетиту 500 та 1000 мг/дм<sup>3</sup>. За дози магнетиту 500 мг/дм<sup>3</sup> було досягнуто зниження концентрацій марганцю на 15-60 % протягом 4-х годин. При підвищенні дози магнетиту до 1000 мг/дм<sup>3</sup> ступінь вилучення марганцю склав 23-80 %. Значно вищої ефективності очищення води від марганцю було досягнуто при застосуванні магнетиту дозою

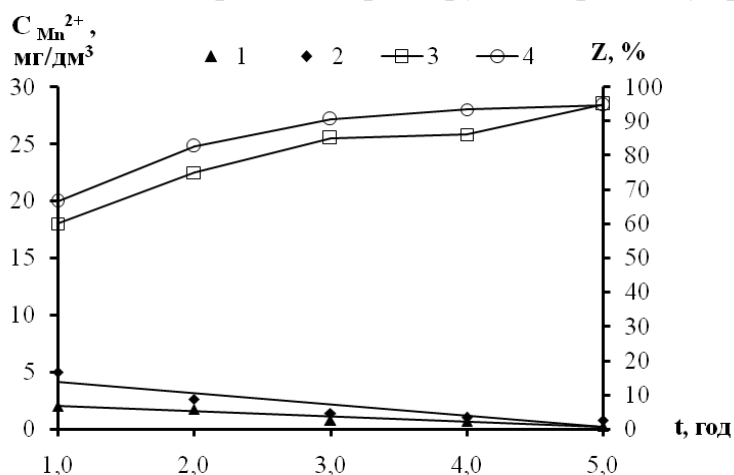
500 мг/дм<sup>3</sup> за рН=9,0 та барботуванні повітря. Також було відмічено зниження рН від 9,0-8,8 до 7,9-7,8. Результати представлені у вигляді таблиці 4.

Таблиця 4 – Вплив вихідної концентрації іонів марганцю та дози магнетиту на ступінь очищення води та ємність сорбенту за статичних умов

C <sub>Mn2+ поч,</sub> мг/дм <sup>3</sup>	Доза магнетиту, мг/дм <sup>3</sup>	C <sub>Mn2+рівн,</sub> мг/дм <sup>3</sup>			Сорбційна ємність, мг/г			Ступінь очищення, %		
		Час контакту, год								
		1	4	24	1	4	24	1	4	24
1,0	500	0,6	0,4	0,4	0,8	1,2	1,2	40,0	60,0	60,0
5,0		4,0	4,0	4,0	2,0	2,0	2,0	20,0	20,0	20,0
15,0		13,0	11,0	11,0	4,0	8,0	8,0	13,3	26,7	26,7
30,0		28,0	25,0	25,0	4,0	10,0	10,0	6,7	16,7	16,7
1,0	1000	0,35	0,2	0,2	0,65	0,8	0,8	65,0	80,0	80,0
5,0		4,0	2,5	2,5	2,0	5,0	5,0	20,0	50,0	50,0
15,0		11,0	10,0	8,0	8,0	10,0	14,0	26,0	33,3	46,7
30,0		24,0	23,0	23,0	12,0	14,0	14,0	20,0	23,3	23,3
	500 + аерування	Час контакту, год								
		1	4	5	1	4	5	1	4	5
1,0		0,25	0,2	0,1	1,5	1,6	1,8	75,0	80,0	90,0
5,0		1,3	0,6	0,5	7,5	8,8	9,0	75,0	80,0	90,0
15,0		3,8	2,5	2,5	22,5	25,0	25,0	75,0	88,3	83,3
30,0		11,0	10,0	9,0	38,0	40,0	42,0	63,3	66,7	70,0

Були проведені дослідження по отриманню каталізаторів на основі катіонітів, що включають окислювальну плівку оксиду марганцю MnO<sub>2</sub>. Для цього катіоніт КУ-2-8 переводили в Mn<sup>2+</sup>-форму, після чого обробляли 1 %-м розчином перманганату калію.

Найкращі результати були отримані при проведенні процесу очищення води від іонів марганцю при аеруванні розчину (рис. 7).



$$y_1 = -0,455x + 2,455;$$

$$R^2 = 0,925; (1 \leq x \leq 5) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = -x + 5,16;$$

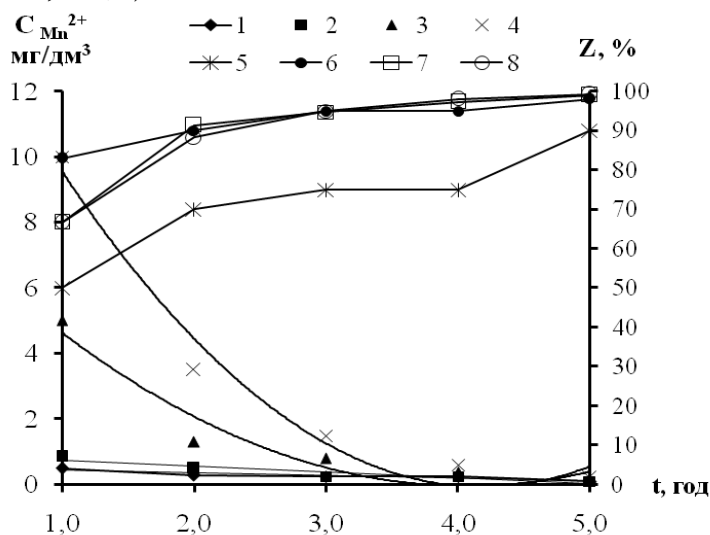
$$R^2 = 0,831; (1 \leq x \leq 5) - \text{крива 2}.$$

Рисунок 7 – Залежність залишкової концентрації (1;2) та ступеню вилучення марганцю (3;4) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю мг/дм<sup>3</sup>: 5,0 (1;3); 15,0 (2;4) від часу контакту з модифікованим катіонітом КУ-2-8 в Mn<sup>2+</sup>-формі оброблений KMnO<sub>4</sub> об'ємом 20 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> при та інтенсивності барботування повітря 0,5 дм<sup>3</sup>/(дм<sup>3</sup>·хв)

Ступінь вилучення марганцю сягав 90-95 %. Залишкові концентрації іонів марганцю становили 0,2-0,1 мг/дм<sup>3</sup>. Це пов'язано як із ефективним перемішуванням розчину, так і з підтриманням концентрації кисню на постійному рівні. Проте рН середовища знижувався після очищення води до 2,9-3,8, що свідчило про те, що в значній мірі на процес очищення води впливає іонний обмін.

При використанні модифікованого катіоніту КУ-2-8 магнетитом в процесах очищення води від іонів марганцю за умови аерування, ступінь вилучення іонів марганцю із води був досить високим (рис. 8).

За 5 годин обробки води ступінь очищення від іонів марганцю сягав 90-99 % при вихідних концентраціях марганцю від 1 до 30 мг/дм<sup>3</sup>. При цьому залишкові концентрації марганцю становили 0,1-0,2 мг/дм<sup>3</sup>. Важливим аспектом процесу є те, що він проходить у нейтральному середовищі (рН=7,2-7,7).



$$y_1 = -0,085x + 0,535;$$

$$R^2 = 0,870; (1 \leq x \leq 5) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = -0,175x + 0,915;$$

$$R^2 = 0,882; (1 \leq x \leq 5) - \text{крива 2};$$

$$y_3 = 0,5x^2 - 4,06x + 8,21;$$

$$R^2 = 0,932; (1 \leq x \leq 5) - \text{крива 3};$$

$$y_4 = 0,95x^2 - 7,95x + 16,56;$$

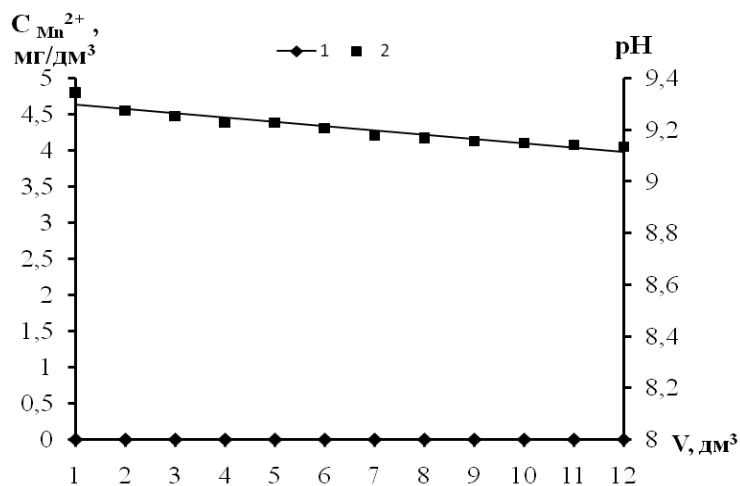
$$R^2 = 0,973; (1 \leq x \leq 5) - \text{крива 4}.$$

Рисунок 8 – Залежність залишкової концентрації (1;2;3;4) та ступеню вилучення марганцю (II) (5;6;7;8) у водопровідній воді при початкових значеннях концентрації марганцю, мг/дм<sup>3</sup>: 1 (1;5); 5 (2;6); 15 (3;7); 30 (4;8) від часу контакту з катіонітом КУ-2-8, модифікованим магнетитом, об'ємом 20 см<sup>3</sup>/дм<sup>3</sup> та інтенсивності барботування повітря 0,5 дм<sup>3</sup>/(дм<sup>3</sup>·хв)

При використанні такого катіоніту можливе як окислення іонів марганцю на магнетиті, так і часткова їх сорбція на іоніті разом з іонами жорсткості. Результати очищення води від іонів марганцю(II) за допомогою катіоніту КУ-2-8, модифікованого магнетитом в динамічних умовах представлені на рис.9.

При фільтруванні розчину сульфату марганцю через катіоніт КУ-2-8 в Na<sup>+</sup>-формі, модифікований магнетитом, було досягнуто повного вилучення іонів марганцю з розчину. Це відбувалося за рахунок їх окислення на плівці магнетиту та, можливо, за рахунок іонного обміну. рН розчину в процесі фільтрування зростав з 8,1 до 9,3, що було обумовлено обміном іонів Ca<sup>2+</sup> та Mg<sup>2+</sup> на іони Na<sup>+</sup>. Підłącження води при використанні іоніту в Na<sup>+</sup>-формі сприяє прискоренню процесу окислення іонів марганцю, але не є бажаним для питної води.





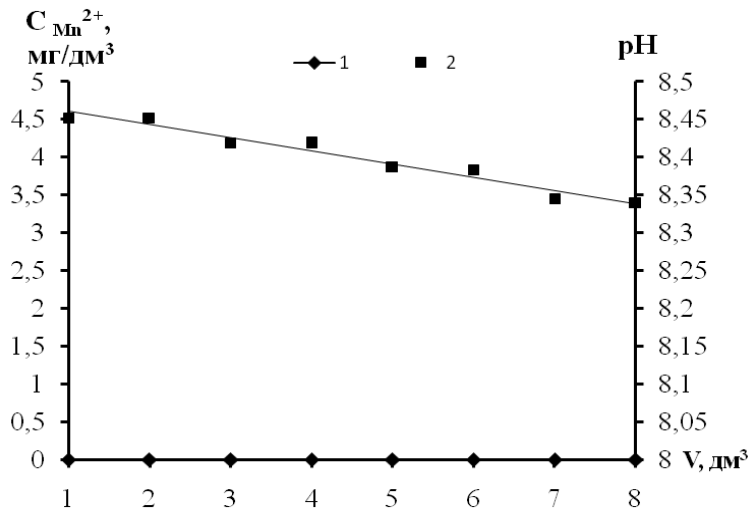
$$y_1 = 0; (1 \leq x \leq 12) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = -0,016x + 9,314;$$

$$R^2 = 0,915; (1 \leq x \leq 12) - \text{крива 2}.$$

Рисунок 9 – Залежність концентрації марганцю (II) (1) та рН (2) середовища від об'єму пропущеної артезіанської води з початковим рН середовища 8,1 (1) та концентрації марганцю 5,0 мг/дм<sup>3</sup> (2) через катіоніт КУ-2-8 модифікований магнетитом в Na<sup>+</sup> формі

Тому катіоніт КУ-2-8 після модифікування магнетитом обробляли 10 %-м розчином хлориду кальцію. Результати використання модифікованого катіоніту в Ca<sup>2+</sup>-формі для очищення води від іонів марганцю (II) представлені на рис.10.



$$y_1 = 0; (1 \leq x \leq 8) - \text{крива 1};$$

$$y_2 = -0,017x + 8,477;$$

$$R^2 = 0,960; (1 \leq x \leq 8) - \text{крива 2}.$$

Рисунок 10 – Залежність концентрації марганцю (II) (1) та рН (2) середовища від об'єму пропущеної артезіанської води з початковим рН середовища 8,1 та концентрацією марганцю 5,0 мг/дм<sup>3</sup> через катіоніт КУ-2-8, модифікований магнетитом в Ca<sup>2+</sup>-формі

В цьому випадку очищення води від іонів марганцю проходило досить ефективно з повним вилученням іонів марганцю. При цьому рН середовища практично не змінювався і був у межах 8,2-8,4. Таким чином можна сказати, що катіоніт, модифікований магнетитом у Ca<sup>2+</sup>-формі забезпечує високу ефективність деманганзації води, не впливаючи на рівень рН середовища та жорсткість води.

У п'ятому розділі представлено технологічну схему очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю. На основі проведених досліджень по знезалізненню та деманганзації води запропоновано

використання фільтрувального завантаження на основі іонообмінної смоли та магнетиту в якості каталітичного фільтру, для вилучення іонів заліза, марганцю та жорсткості (рис.11).

Згідно цієї схеми на фільтрі з каталітичним завантаженням відбувається окиснення сполук заліза та марганцю, в результаті чого утворюється гідроксид заліза та оксид марганцю у вигляді зваженого осаду, який відфільтровується на фільтрі з завислим завантаженням. Для запобігання затримання осаду в об'ємі каталітичного завантаження, потік води направлений знизу вгору. Таким самим способом вода подається на фільтр з полістирольним завантаженням для повного затримання утвореного осаду в процесі окислення іонів заліза та марганцю.

Для промивки фільтрів використовують очищену воду, яку направляють згори вниз, відбираючи осад та промивні води внизу фільтру, після чого вони надходять в бак-усереднювач та на фільтр-прес. Ущільнений осад відправляється на утилізацію.

При техніко-економічній оцінці даної технології було встановлено, що економічний ефект впровадження запропонованої технології знезалізнення та деманганції води продуктивністю 5000 м<sup>3</sup>/добу буде становити 0,80 грн/м<sup>3</sup> очищеної води, або 1 млн 440 тис. грн/рік.

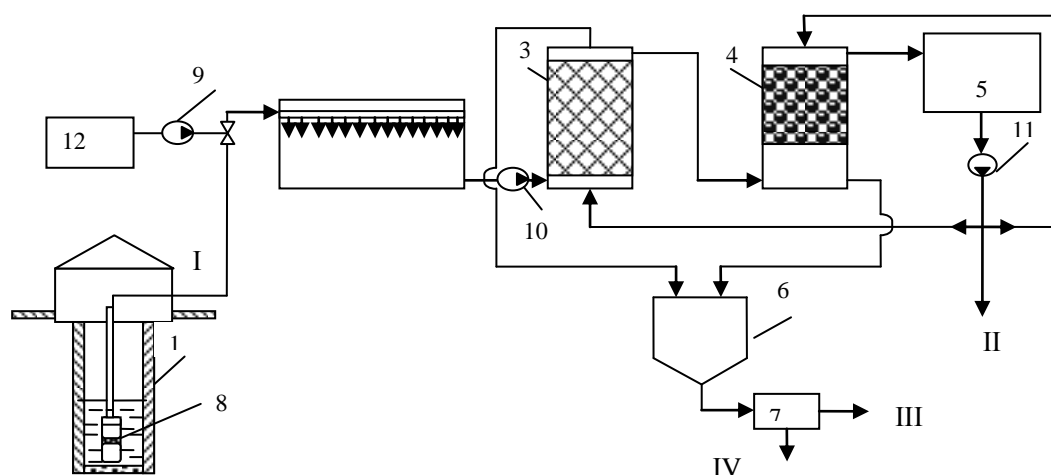


Рисунок 11 – Технологічна схема очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю: 1 – артезіанська скважина; 2 – контактний резервуар; 3 – фільтр з каталітичним завантаженням; 4 – фільтр з завислим шаром полістиролу; 5 – резервуар очищеної води; 6 – резервуар усереднювач промивних вод; 7 – фільтр-прес; 8 – глибинний насос; 9, 10, 11 – насоси; 12 – витратний бак гіпохлориту натрію; I – подача води на очистку; II – подача води до споживача; III – відведення осаду; IV – скид води в каналізацію.

У додатках представлено результати математичної обробки експериментальних даних, акти впровадження результатів дисертаційної роботи та список публікацій дисертанта.

## ВИСНОВКИ

1. Вивчено процеси окислення іонів заліза у водному середовищі. Встановлено, що ступінь окислення заліза при його концентраціях від 1 до 30 мг/дм<sup>3</sup> залежить від часу контакту води з повітрям та реакції середовища, а

також від початкової концентрації іонів заліза у воді. Визначено кінетичні залежності процесів окислення заліза у воді та розраховані константи швидкості проходження процесу. Дані процеси переважно описуються рівняннями 1-го порядку при концентраціях 1-10 мг/дм<sup>3</sup> та рівняннями 2-го порядку при концентраціях 15-30 мг/дм<sup>3</sup>.

2. Встановлено, що при застосуванні магнетиту в процесах знезалізнення природних вод за низьких концентрацій заліза зниження його вмісту до рівня ГДК досягається за 4 години при дозі 100 мг/дм<sup>3</sup> та за 1 годину при дозі 200 мг/дм<sup>3</sup>. За високих концентрацій ефективно знезалізнення відбувається при дозі магнетиту 500 – 1000 мг/дм<sup>3</sup>.

3. Розроблено спосіб модифікації катіоніту КУ-2-8 сполуками заліза з отриманням сорбенту, модифікованого магнетитом, для покращення технологічних параметрів процесу знезалізнення води. Встановлено, що застосування такого катіоніту значно прискорює процес очищення води від сполук заліза. Це обумовлено сорбційною та каталітичною властивістю сорбенту, який забезпечує вилучення заліза на 50-90 % за 1 годину.

4. Досліджено роботу пілотної установки по знезалізненню води, що включає каталітичний сорбент на основі магнетиту та іонообмінної смоли. Спостерігалось зниження концентрацій залишкового заліза до 0,3 мг/дм<sup>3</sup> в очищеній воді. Визначено, що оптимальними швидкостями фільтрування є 1,5-4,5 м/год, при яких відбувається рівномірне накопичення осаду в товщі фільтрувального завантаження, що призводить до ефективного окиснення іонів заліза та подовження фільтроциклу.

5. Вивчено процеси окислення іонів марганцю (II) у водному середовищі. Встановлено, що при відстоюванні розчинів марганцю з концентраціями від 1 до 20 мг/дм<sup>3</sup> протягом 24-х годин при вільному контакті з повітрям, окислення іонів марганцю було незначним і становило 10-20%.

6. Проведено оцінку впливу рН середовища та аерування на ступінь вилучення іонів марганцю з розчинів за початкових концентрацій від 1 до 20 мг/дм<sup>3</sup>. Встановлено, що ефективність вилучення іонів марганцю зростає з підвищенням рН середовища до 8,5-9,5 та барботуванні повітря. При концентрації марганцю 2 мг/дм<sup>3</sup> найвищий ступінь вилучення сягав 67,5 % за рН=9,5, а за концентрацій марганцю 15 і 30 мг/дм<sup>3</sup> становив відповідно 24,0 і 26,7 % . Мінімальна залишкова концентрація марганцю у розчині була 0,65 мг/дм<sup>3</sup> через 6 годин за рН=9,5.

7. Досліджено застосування магнетиту в процесах деманганзації природних вод у дозах 500 та 1000 мг/дм<sup>3</sup> та вихідних концентраціях марганцю 1 – 30 мг/дм<sup>3</sup>. Було досягнуто зниження концентрацій марганцю на 60-80% протягом 4-х годин. Значно вищої ефективності очищення води від марганцю було досягнуто при застосуванні магнетиту дозою 500 мг/дм<sup>3</sup> за рН=9,0 та барботуванні повітря. В цьому випадку ступінь очищення сягав 70 % при концентраціях марганцю 30 мг/дм<sup>3</sup> та 90 % при концентраціях 1 і 5 мг/дм<sup>3</sup> протягом 5-ти годин аерування.

8. Встановлено, що за статичних умов застосування катіоніту КУ-2-8, модифікованого сполуками заліза, з отриманням на його поверхні магнетиту,

забезпечує очищення води від іонів марганцю на 55-63 % протягом 24-х годин контакту. Використання катіоніту та додаткового аерування значно прискорює процес очищення води від сполук марганцю. Ступінь очищення за 5 годин обробки води сягав 90-99 % при вихідних концентраціях марганцю 1-30 мг/дм<sup>3</sup>. Залишкові концентрації марганцю були нижчими 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

9. Досліджено роботу пілотної установки по деманганзації води, що включає каталітичний сорбент КУ-2-8, модифікований магнетитом. В динамічних умовах за початкової концентрації марганцю (II) у водопровідній воді 5 мг/дм<sup>3</sup> було досягнуто повного його вилучення. Проте при використанні катіоніту в Na<sup>+</sup>-формі відмічено збільшення рН середовища на рівні 9,1-9,3. У разі переведення катіоніту КУ-2-8 в Ca<sup>2+</sup>-форму, після модифікації рН очищеної води не змінювався і був у межах 8,2-8,5, при цьому забезпечуючи повне вилучення іонів марганцю.

10. Запропоновано технологічну схему очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю, що дозволяє отримувати воду високої якості зі значним економічним ефектом в порівнянні з типовою схемою знезалізнення та деманганзації води.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

### Статті у наукових фахових виданнях:

1. **Твердохліб М. М.** Використання фільтруючого матеріалу змішаної дії при підготовці питної води / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля, О. М. Терещенко // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – № 59. – С.111-117. (Index Copernicus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з іонообмінного вилучення іонів жорсткості та заліза на суміші іонообмінних матеріалів та визначення ефективності регенерації даних сумішей.*

2. Гомеля М. Д. Дослідження ефективності очищення води від сполук заліза за допомогою модифікованих фільтрувальних завантажень / М. Д. Гомеля, **М. М. Твердохліб** // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2016. – Вип. 2, № 10(80). – С. 47-52. (Scopus, Index Copernicus, РИНЦ, CAS, BASE, OpenAIRE, EBSCO). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з вилучення іонів заліза з води за допомогою завантажень модифікованих сполуками заліза та марганцю, написанні та оформленні статті.*

3. **Твердохліб М. М.** Дослідження ефективності знезалізнення води в присутності магнетиту та модифікованої магнетитом смоли / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К. : КНУБА. – 2017. – Вип. 28. – С. 324-332. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по знезалізненню води із застосуванням магнетиту та модифікованої магнетитом іонообмінної смоли в статичних умовах, оформленні результатів та написанні статті.*

4. **Твердохліб М. М.** Дослідження динаміки процесу очищення води від сполук заліза на каталітичному фільтрі / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія Технічні науки. – 2018. –

Том 29(68). – № 6. – С. 87-91. (Index Copernicus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з очищення води від іонів заліза за допомогою каталітичного фільтрувального завантаження на основі іонообмінної смоли та магнетиту, розрахунку основних параметрів фільтрування води.*

**5. Твердохліб М. М.** Каталітичний ефект гідролізу сполук заліза при знезалізованні підземних вод / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К.: КНУБА. – 2019. – Вип. 29. – С. 37-45. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по визначенню впливу продуктів гідролізу заліза в процесі знезалізованні підземних вод та умов проходження окислення сполук заліза у водному середовищі.*

**6. Твердохліб М. М.** Знезалізованні води за допомогою суміші іонообмінних матеріалів / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля // Науково-практичний журнал «Екологічні науки». – 2019. – № 24. – С. 40-52. (Index Copernicus). *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по знезалізованні води за допомогою сумішей іонообмінних матеріалів в різних співвідношеннях та формах, узагальненні результатів та оформленні статті.*

#### **Статті у інших наукових виданнях:**

**7. Гомеля М. Д.** Знезалізованні природних вод в присутності іонів жорсткості / М. Д. Гомеля, Г. Г. Трохименко, **М. М. Твердохліб** // Екологічна безпека та природокористування: Зб. наук. праць. – 2015. – № 4(20). – С. 57-62. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень по іонообмінному знезалізованні води, визначенні впливу одночасного вилучення іонів заліза та жорсткості.*

**8. Твердохліб М. М.** Вплив концентрації заліза на швидкість його окислення у воді / **М. М. Твердохліб**, О. В. Глушко, М. Д. Гомеля. // Проблеми водопостачання, водовідведення та гідравліки: Науково-технічний збірник. – К.: КНУБА. – 2016. – Вип. 26. – С. 82-92. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень окислення сполук заліза у водному середовищі, визначенню впливу концентрацій та рН на процес окислення, написанні та оформленні статті.*

**9. Твердохліб М. М.** Оцінка ефективності іонообмінних фільтрів при видаленні заліза із води / **М. М. Твердохліб**, М. Д. Гомеля, О. П. Хохотва // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2016. – № 1 (15). – С. 86-92. *Особистий внесок здобувача полягає у проведенні досліджень з видалення іонів заліза з води за допомогою іонообмінних матеріалів в різних іонних формах.*

#### **Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:**

**10. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д.** Дослідження процесу окислення двохвалентного заліза в природних водах // Збірка тез доповідей XVI II Міжнародної науково-практичної конференції «Екологія. Людина. Суспільство», 27-29 травня 2015 р. – Київ, 2015. – С. 134.

**11. Твердохліб М. М., Москалець І. О., Гомеля М. Д.** Застосування сумішей катіонітів в процесах пом'якшення води // Матеріали X міжнародної науково-технічної конференції «Проблеми екології та енергозбереження в суднобудуванні», 5-7 червня 2015 р. – Миколаїв, 2015. – С. 104-106.

12. **Твердохліб М. М.**, Москалець І. О., Гомеля М. Д. Дослідження окислювальної здатності фільтруючого завантаження при знезалізненні води // Матеріали III Міжнародної науково-практичної конференції «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 28-30 жовтня 2015 р. – м. Київ, 2015. – С. 197-199.

13. **Твердохліб М. М.**, Гомеля М. Д. Доцільність застосування катіонітів для знезалізнення природних вод при низьких концентраціях заліза // Збірник тез доповідей VII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених, аспірантів і студентів, 26-27 квітня 2016 р. – Одеса, 2016. – С. 56-59.

14. **Твердохліб М. М.** Розробка каталітичного завантаження для знезалізнення води // Екологічна безпека держави: тези доповідей X Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 21 квітня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 71.

15. **Твердохліб М. М.** Аналіз кінетичних параметрів процесу окислення іонів феруму в артезіанській воді // IV Міжнародно науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти», 26-28 жовтня 2016 р. – Київ, 2016. – С. 172-174.

16. **Твердохліб М. М.**, Гомеля М. Д. Вплив середовища на окислення сполук заліза у воді // Матеріали VI Всеукраїнської науково-практичної конференції викладачів, аспірантів та студентів «Техногенно-екологічна безпека України: стан та перспективи розвитку», 7-15 листопада 2016 р. – Ірпінь, 2016. – С. 150-152.

17. **Твердохліб М. М.** Дослідження каталітичного ефекту феруму (III) на реакція окиснення феруму (II) киснем повітря // Матеріали IV Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Екологія, неоекологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування», 1-2 грудня 2016 р. – Харків, 2016. – С. 175-176.

18. **Твердохліб М. М.**, Гомеля М. Д. Оцінка каталітичної здатності модифікованих сорбентів // V Міжнародна науково-практична конференція «Сучасні проблеми біології, екології та хімії», 26-28 квітня 2017 р. – Запоріжжя, 2017. – С. 223.

19. **Твердохліб М. М.**, Гомеля М. Д. Використання матеріалів при вилученні сполук заліза із води // Збірка матеріалів II Всеукраїнської конференції молодих науковців «Сучасні проблеми природничих наук», 19-20 квітня 2017 р. – Ніжин, 2017. – С. 41

20. **Твердохліб М. М.** Розробка магнітного сорбенту на основі полімерної смоли та магнетиту // Матеріали I Всеукраїнської науково-практичної інтернет-конференції «Наука III тисячоліття: пошуки, проблеми, перспективи розвитку», 20-21 квітня 2017 р. – Бердянськ, 2017. – Ч.1. – С. 352.

21. **Tverdokhlib M.** Water purification from iron compounds using modified filter media // Екологічна безпека держави: тези доповідей XI Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 20 квітня 2017 р. – Київ, 2017. – С. 84.

22. **Твердохліб М. М.**, Гомеля М. Д. Очищення природних вод від сполук заліза з використанням каталітичних завантажень // Екологія, охорона

навколишнього середовища та збалансоване природокористування: освіта – наука – виробництво – 2017 : зб. тез доповідей XX Міжнародної науково-практичної конференції, 19-22 квітня 2017 р. – Харків, 2017. – С. 197.

23. **Tverdokhlib M.**, Gomelya N. The efficiency of ion-exchange filters for the removal of iron from water // Четвертий міжнародний молодіжний конгрес «Захист навколишнього середовища. Збалансоване природокористування», 26-27 квітня 2017р. – Львів, 2017. – С. 115-116.

24. **Твердохліб М. М.**, Гомеля М. Д. Визначення швидкості фільтрування при знезалізненні води на каталітичному фільтрі // Збірника тез доповідей VIII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017 р. – Дніпро, 2017. – Т. 1. – С.101.

25. **Твердохліб М. М.**, Гомеля М. Д. Застосування магнетиту в якості сорбенту каталізатору для очищення природних вод від заліза // Збірник наукових статей XIV Всеукраїнських наукових Таліївських читань, 16-17 квітня 2018 р. – Харків, 2018. – С. 164-166.

26. **Твердохліб М. М.** Застосування магнетиту в якості каталізатору для інтенсифікації процесу окиснення сполук заліза у воді // Екологічна безпека держави: тези доповідей XII Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих учених і студентів, 19 квітня 2018 р. – Київ, 2018. – С. 84.

27. **Твердохліб М. М.** Видалення сполук марганцю з природних вод при умові попередньої аерації та підвищенні рН середовища // Актуальні проблеми сучасної хімії: Матеріали II Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих науковців з міжнародною участю, 24-25 травня 2018 р. – Миколаїв, 2018. – С. 97

28. **Твердохліб М. М.**, Гомеля М. Д. Очищення природних вод від сполук заліза при використанні сорбенту модифікованого магнетитом // Матеріали Міжнародної наукової конференції молодих вчених «Регіональні проблеми охорони довкілля», 1 червня 2018 р. – Одеса, 2018. – С. 213-215.

## АНОТАЦІЯ

**Твердохліб М. М. Інтенсифікація процесів очищення води від сполук заліза та марганцю.** – На правах рукопису. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробці екологічно безпечних методів інтенсифікації процесів очищення води від сполук заліза та марганцю.

Встановлено, що ступінь окислення іонів заліза у водному середовищі залежить від часу контакту води з повітрям та реакції середовища, а також від початкової концентрації іона металу у воді. При дослідженні процесу окислення іонів марганцю у водному середовищі було встановлено, що значний вплив на проходження процесу має рН середовища та аерування розчину.

Визначено окислювальні властивості аніоніту АВ-17-8, модифікованого сполуками хлору та марганцю, в процесі знезалізнення води. Показано, що суміш аніоніту АВ-17-8 в  $\text{ClO}_2^-$ -формі та катіоніту КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$ -формі забезпечує ефективне знезалізнення та пом'якшення води.

Визначено оптимальні швидкості фільтрування води на пілотній установці по знезалізненню. В процесі фільтрування спостерігалось зниження концентрацій залишкового заліза  $\leq 0,2 \text{ мг/дм}^3$  в очищеній воді на протязі довгого часу фільтр циклу. Встановлено, що при швидкостях 1,5-4,5 м/год відбувається рівномірне накопичення осаду в товщі фільтрувального завантаження, що призводить до ефективного окиснення іонів заліза та подовженню фільтроциклу. При дослідженні вилучення сполук марганцю з води на пілотній установці вдалося досягти повного вилучення іонів марганцю незалежно від форми катіоніту.

Запропоновано технологічну схему очищення артезіанської води від сполук заліза та марганцю. Розраховано економічний ефект впровадження даної технології, що становить 0,80 грн/м<sup>3</sup> очищеної води.

**Ключові слова:** знезалізнення, деманганація, іони жорсткості, іони заліза, іони марганцю, магнетит, каталізатор, сорбент.

## АННОТАЦИЯ

**Твердохлеб М. Н. Интенсификация процессов очистки воды от соединений железа и марганца.** – На правах рукописи. Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» МОН Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена разработке экологически безопасных методов интенсификации процессов очистки воды от соединений железа и марганца.

Установлено, что степень окисления железа в водной среде зависит от времени контакта воды с воздухом и реакции среды, а также от начальной концентрации ионов металла в воде. При исследовании процесса окисления ионов марганца в водной среде было установлено, что значительное влияние на прохождение процесса имеет рН среды и аэрирование раствора.

Определены окислительные свойства анионита АВ-17-8, модифицированного соединениями хлора и марганца, в процессе обезжелезивания воды. Показано, что смесь анионита АВ-17-8 в  $\text{ClO}_2^-$ -форме и катионита КУ-2-8 в  $\text{Na}^+$ -форме обеспечивает эффективное обезжелезивание и умягчения воды.

Определены оптимальные скорости фильтрования воды на пилотной установке по обезжелезиванию. В процессе фильтрации наблюдалось снижение концентраций остаточного железа  $\leq 0,2 \text{ мг/дм}^3$  в очищенной воде на протяжении долгого времени фильтр цикла. Установлено, что при скоростях 1,5 – 4,5 м/ч происходит равномерное накопление осадка в толще фильтрующей



загрузки, что приводит к эффективному окисления ионов железа и удлинению фильтр цикла. При исследовании извлечения соединений марганца из воды на пилотной установке удалось достичь полного извлечения ионов марганца независимо от формы катионита.

Предложена технологическая схема очистки артезианской воды от соединений железа и марганца. Рассчитан экономический эффект внедрения данной технологии, что составляет 0,80 грн/м<sup>3</sup> очищенной воды.

**Ключевые слова:** обезжелезиванит, деманганация, ионы жесткости, ионы железа, ионы марганца, магнетит, катализатор, сорбент.

## ABSTRACT

**Tverdokhleba M. Intensification of water purification processes from iron and manganese compounds.** – Manuscript. Dissertation for the degree of candidate of technical sciences on specialty 21.06.01 – environmental safety. – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» – National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2019.

The dissertation is devoted to the development of the ecologically safe methods of the intensification of the water purification processes from iron and manganese compounds.

The purification of the natural waters from the compounds of iron and manganese is one of the importance given the toxicity of these elements that can accumulate in the alive organisms, achieve the high concentrations and impose a negative impact on human health.

Today, there are a number of typical technologies of disinfection and demagnetization of water, which are presented in the first part of the dissertation. Many works have also been published which describe the purification of water from iron and manganese by sorption, ion exchange, barometric methods, aeration and filtration, catalytic oxidation. However, most of the listed methods have significant disadvantages.

In the first stage of the research, it was found that the degree of iron and manganese oxidation in the water environment depends on the time of contact of water with air and the reaction of the environment, as well as from the initial concentration of metal in water. In the study of the process of oxidation of manganese ions in aqueous medium, it was found that significant influence on the passage of the process has the pH of the medium and the administration of the solution.

The oxidizing properties of the anion exchanger AB-17-8 modified by chlorine and manganese compounds in the process of water de-ironing were determined. A mixture of anion exchanger AB-17-8 in ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>-form and cation exchanger KY-2-8 in Na<sup>+</sup> form has been shown to provide effective iron removal and water softening.

It has been established that high efficiency of water purification from the iron ions can be achieved by filtering it through an anion exchange agent AB-17-8 in a mixed ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and OH<sup>-</sup>-form. At the same time, the efficiency of removal of iron

from water due to the use of chloride anions increases with the increase in ion exchanger volume.

Established, the effective removal of iron ions occurred depending on the dose of magnetite and contact time, as well as the initial concentration of iron ions in water. When using magnetite for demagnetization of water, a significantly higher efficiency of water purification from manganese was achieved by increasing the pH of the medium and by blowing air or stirring the solution.

It was established that the use of catalytic filtration loading on the basis of ion exchange resin and magnetite significantly accelerates the process of purifying water from iron and manganese compounds.

The optimal water filtering speeds at the pilot plant for disinfection have been determined. In the process of filtration, there was a decrease in the concentrations of residual iron  $\leq 0,2 \text{ mg/dm}^3$  in purified water over a long time cycle filter. It was established that at speeds of 1,5-4,5 m/hr there is a uniform accumulation of sediment in the thickness of the filter loading, which leads to the effective oxidation of iron ions and the elongation of the filter cycle. When exploring the removal of manganese compounds from water on a pilot plant, it was possible to achieve the complete removal of manganese ions, regardless of the form of cation.

The research of the application of sodium hypochlorite as an oxidizer in the purification of the artesian water from the manganese ions has been carried out. In static conditions, it was determined that the degree of manganese with draw al affects both its initial concentration in water and the dose of sodium hypochlorite. In this case, the water purification from manganese ions is more effective with initial concentrations above  $5 \text{ mg/dm}^3$ .

On the basis of the obtained results the technological scheme of purification of artesian water from iron and manganese compounds is presented. The use of filter loading on the basis of ion exchange resin and magnetite as a catalytic filter is proposed, for the removal of iron ions, manganese and rigidity. The economic effect of the introduction of this technology, which amounts to 0,80 UAH/ $\text{m}^3$  of purified water, is calculated.

**Keywords:** iron removal, demanganation, hardness ions, iron ions, manganese ions, magnetite, catalyst, sorbent.